

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15048

研究課題名(和文)多結晶有機半導体薄膜におけるキャリア散乱と輸送特性の向上に関する研究

研究課題名(英文)Improvement of carrier mobility in polycrystalline organic semiconductor thin films

研究代表者

服部 吉晃(Hattori, Yoshiaki)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：90736654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体トランジスタの実用化にはキャリア移動度の向上が必要である。キャリア移動度を低下させている要因の一つに有機薄膜内の結晶粒界で起こるキャリア散乱があり、結晶粒界が少ない、質の高い有機薄膜を作製するプロセス技術の開発を行うためにはそれを簡便に発見できる評価手法が必要である。本研究では市販の金属顕微鏡を用いて、大気圧化で、厚さ数nmの有機薄膜の結晶を顕微鏡評価を行う手法を確立し、薄膜の成長プロセスを実験的に調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機トランジスタの性能を劣化させる結晶粒界を可視化する既存の技術は、真空中で電子線を使う手法や、走査型プローブ顕微鏡を利用したものがあり、測定に時間がかかる問題があった。本研究で開発した手法は、有機分子のダメージが少ない光によって大気圧化で簡便に評価することができる。さらに、シリコン基板上で評価ができるので、有機トランジスタの作成プロセス中に薄膜の評価ができる特徴がある。本手法は、有機薄膜に限らず、無機材料にでも適用できる手法であり、厚さ数nmの極薄膜を可視化する手法として、広く応用することが可能である。

研究成果の概要(英文)：The quality of an organic film considerably affects the performance of electronic devices. Therefore, the characterization of organic films is an important issue for the realization of good electronic devices and for the preparation of ideal films. In this study, crystals of an organic thin film with a thickness of several nm are evaluated with an optical microscope under atmospheric pressure. By using the visualization technique, the growth mechanism of organic films was investigated.

研究分野：電子デバイス

キーワード：有機半導体 結晶性賞 真空蒸着 光学的異方性 単分子有機薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体トランジスタの実用化へ向けた課題はキャリア移動度の向上である。キャリア移動度を律速している要因の一つは結晶粒界でおこるキャリア散乱であるため、有機材料の単結晶化が課題の解決策になる。近年、大きな結晶が得られる有機薄膜の製膜法として、有機半導体を有機溶媒に溶かし、溶液を基板に塗布して製膜する手法が提案されているが、均一性や制御性には課題が残る。一方、一般的な真空蒸着法は、既存の半導体プロセスに容易に組み込むことができる利点がある。通常、真空蒸着法では製膜される薄膜は多結晶となるが、製膜中における有機分子の挙動を理解して、薄膜の配向性を制御することができれば、問題を解決できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、真空蒸着法における製膜に関して、有機薄膜の結晶成長を理解し、大きなグレインを有する多結晶薄膜を製膜することを研究目的とする。有機半導体トランジスタにおける有機薄膜はゲート絶縁膜の上に製膜されるが、ソースとドレインを伝達するキャリアの輸送は主にゲート絶縁膜の近傍で起こるため、製膜の初期段階の結晶性に着目した研究を行うことが重要である。製膜の初期段階の有機薄膜結晶性の評価はゲート絶縁膜上にわずかな有機分子を製膜して観察することで可能であるが、極薄膜となるために、可視性に乏しく、一般的な光学顕微鏡で観察することは容易ではない。そこで、本研究では厚さ数 nm の有機分子の結晶性を簡便に可視化・評価する手法を開発し、それにより分子の挙動を明らかにすることを研究目的とする。

3. 研究の方法

本研究では熱酸化シリコン基板の表面を UV オゾンや O_2 プラズマ、自己組織化単分子膜等で改質し、真空蒸着法で厚さ数 nm の有機薄膜を製膜する。有機半導体は耐熱性があり、高いキャリア移動度を有する 2,9-diphenyldinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DPh-DNTT)を用いる。過去の研究から真空蒸着法で製膜した DPh-DNTT の有機薄膜は棒状の分子が基板に垂直に立ち並び、層状構造となることが知られており、基板にごくわずかに有機材料を蒸着すると、基板に結晶成長の核となる単分子薄膜の 2 次元核が形成される。これを金属顕微鏡により大気圧下で観察する。図 1(a)に光学顕微鏡内の光路を示し、図 1(b)に基板内での干渉効果を示した模式図を示す。金属顕微鏡に、偏光子やナローパスフィルタを挿入し、特定の波長域による偏光で薄膜を観察する。

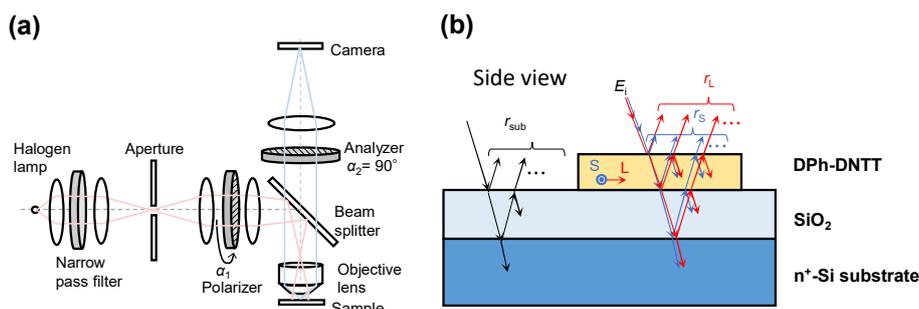


図1 有機薄膜の光学観察の模式図

4. 研究成果

熱酸化シリコン基板に 10 nm 程度の有機薄膜を蒸着して、多層構造の薄膜を観察した。図 2 は光学顕微鏡で観察した写真に画像処理を施したものと原子間力顕微鏡 (AFM) の高さ像である。SiO₂ 薄膜内で光学干渉を利用することにより、層状となっている結晶構造を簡便に光学顕微鏡で確認することができ、有機薄膜を分子レベルの膜厚の違いとして評価可能であることが分かる。

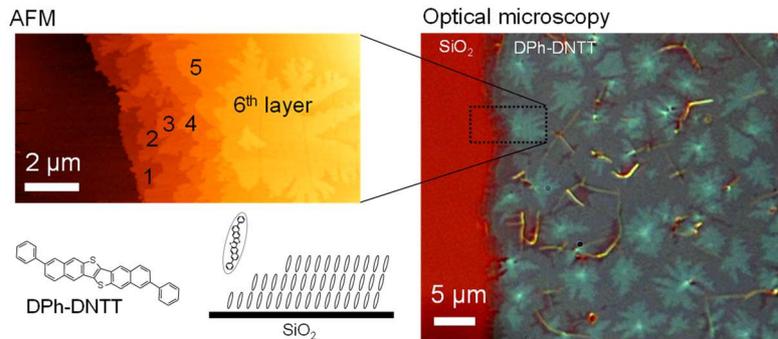


図2 多層構造の有機薄膜のAFM像と光学顕微鏡像

次に、有機薄膜の初期成長の観察として、同じ材料で基板上に単分子有機薄膜を製膜した。図 3 は蒸着前に、熱酸化シリコン基板の表面を UV オゾンや O₂ プラズマ、自己組織化単分子膜 (HMDS) で改質し、それぞれの基板を、光学顕微鏡 (暗視野像) と AFM で観察した様子を示す。結晶核が光学顕微鏡で簡便に観察でき、結晶核の核密度が基板の表面処理に大きく依存していることがわかる。図 4 は UV オゾン、O₂ プラズマ、フッ酸で表面を改質した場合の、核密度の基板温度の依存性を示す。基板温度が高いほど、核密度が減少している。これらの結果は、るつぼから昇華し、基板表面に到達した分子の挙動として、拡散長が増大したために核密度が減少したと説明できる。したがって、大きな結晶粒を得るためには適切な基板表面の改質を行い、高い基板温度で製膜することが有効であることが分かるとともに、基板の表面処理により分子の挙動を制御可能であることが言える。今後、基板処理のパターニングを行うことで、分子の動きを制御し、より配向性の高い薄膜が真空蒸着法で作成可能であることが考えられる。

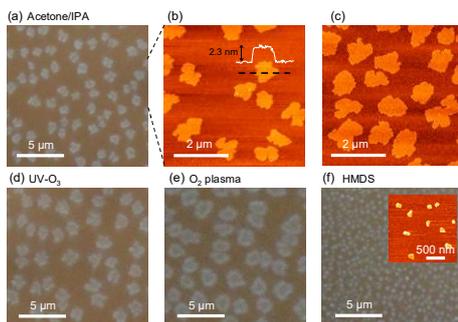


図3 二次元核のAFM像と光学顕微鏡像

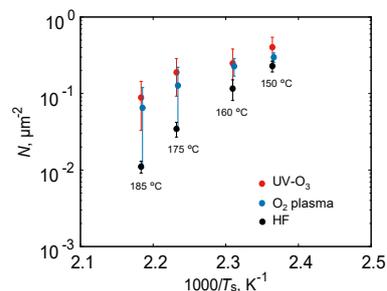


図4 二次元核の核密度と基板温度の関係

一方、二次元核の形に着目すると、核密度が減少するほど、複雑な形をした結晶核になる。図 5(a) は基板を HF で処理し 185°C の基板温度で蒸着した二次元核の光学顕微鏡像を示す。図 3 と比較して、粒子の形が十字型の複雑な形をしていることがわかる。この特徴的な形は分子の結晶方位を反映していると考えられるので、偏光顕微鏡を用いた方位の可視化を検討した。図 5(b) は同じ観察域を 498 nm の波長の偏光で観察した光学顕微鏡である。図 5(a) の図中に a

で示された二次元核が偏光により見えにくくなり、b で示された二次元核は黒く撮影されていることから、光学的な異方性を検知していることがわかる。詳細な解析によると、図 6 の二次元核と DPh-DNTT の結晶構造を示した模式図で示すように、十字の形の長軸は DPh-DNTT の結晶軸 b と一致することが分かった。すなわち、偏光子とナローパスフィルタを挿入することにより、可視性の乏しい、単分子膜の結晶方位を明らかにできることが分かった。

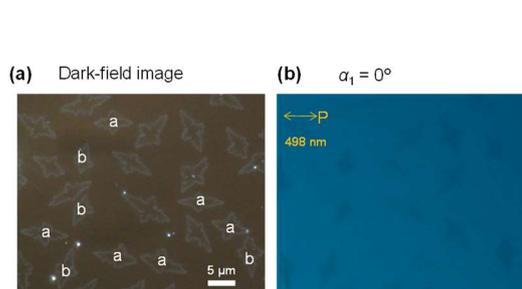


図5 二次元核の偏光観察

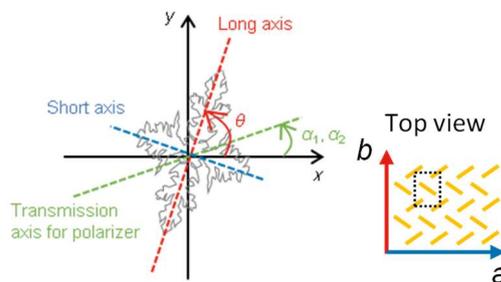


図6 DPh-DNTTの結晶構造

さらに、ポライザーに加えて、アナライザーも挿入し、クロスニコル観察を行った。このとき、ポライザーとアナライザーの透過軸の互いの角度を垂直から、わずかにずらすことにより、結晶方位の違いを高いコントラストで可視化できることも分かった。図 7 は垂直から 5 度ポライザーを回転させたときの明視野像をしめす。垂直の時はすべての 2 次元核が白っぽく観察されるが (図 7(b))、ポライザーをわずかに回転させることで、黒っぽく撮影される 2 次元核島が現れ、通常のカロスニコル観察では完全に決定できない結晶方位の軸を定めることが可能になる。

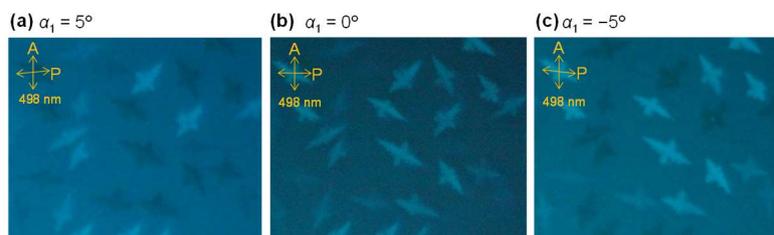


図7 二次元核のクロスニコル観察

図 8 はこれらの手法をもとに丸い形をした 2 次元核の方位付けを行った解析結果を示す。図 8(a)は暗視野像に a 軸を赤、b 軸を青で示す。図 8(b)はクロスニコル観察で結晶方位の違いを高いコントラストで可視化したもので、キャリア移動度の低下を招く結晶粒界を明瞭に示すことが可能になった。

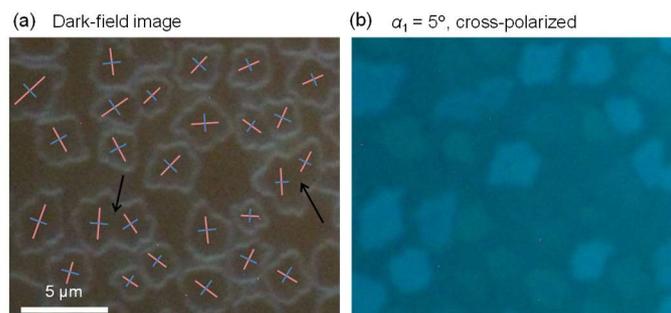


図8 二次元核の方位付けとクロスニコル観察

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hattori Yoshiaki, Kitamura Masatoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Crystal Orientation Imaging of Organic Monolayer Islands by Polarized Light Microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 36428 ~ 36436
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c08672	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kimura Yoshinari, Hattori Yoshiaki, Kitamura Masatoshi	4. 巻 53
2. 論文標題 Energy distribution of interface states generated by oxygen plasma treatment for control of threshold voltage in pentacene thin-film transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 505106 ~ 505106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/abb554	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kimura Yoshinari, Hattori Yoshiaki, Kitamura Masatoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Evaluation of organic metal-oxide-semiconductor capacitors based on a distributed constant circuit	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 036503 ~ 036503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab755b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshioka Takumi, Fujita Hiroki, Kimura Yoshinari, Hattori Yoshiaki, Kitamura Masatoshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Wide-range work function tuning in gold surfaces modified with fluorobenzenethiols toward application to organic thin-film transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Flexible and Printed Electronics	6. 最初と最後の頁 014011 ~ 014011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2058-8585/ab71e3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hattori Yoshiaki、Kimura Yoshinari、Kitamura Masatoshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Nucleation Density and Shape of Submonolayer Two-Dimensional Islands of Diphenyl Dinaphthothienothiophene in Vacuum Deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1064 ~ 1069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b08628	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Hayato、Ikematsu Naoki、Hattori Yoshiaki、Kitamura Masatoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Formation of a monolayer on a gold surface with high thermal stability using benzenedithiol	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDA03 ~ SDDA03
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab51ce	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikematsu Naoki、Takahashi Hayato、Hattori Yoshiaki、Kitamura Masatoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Formation of a mixed monolayer on a gold surface using fluorobenzenethiol and alkanethiol	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDA09 ~ SDDA09
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab4ebc	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hattori Yoshiaki、Kimura Yoshinari、Yoshioka Takumi、Kitamura Masatoshi	4. 巻 74
2. 論文標題 The growth mechanism and characterization of few-layer diphenyl dinaphthothienothiophene films prepared by vacuum deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 245 ~ 250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2019.07.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hattori Yoshiaki、Kimura Yoshinari、Yoshioka Takumi、Kitamura Masatoshi	4. 巻 26
2. 論文標題 Data on optical microscopy and vibrational modes in Diphenyl Dinaphthothienothiophene thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Data in Brief	6. 最初と最後の頁 104522 ~ 104522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dib.2019.104522	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計18件(うち招待講演 0件/うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Yoshinari Kimura, Yoshiaki Hattori, Masatoshi Kitamura
2. 発表標題 Evaluation of carrier mobility in organic metal-oxide-semiconductor capacitors
3. 学会等名 39th Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hayato Takahashi, Naoki Ikematsu, Yoshiaki Hattori, and Masatoshi Kitamura
2. 発表標題 Highly thermal-stable monolayers formed on a gold surface using benzenedithiol
3. 学会等名 39th Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 服部 吉晃, 北村 雅季
2. 発表標題 偏光顕微鏡を用いた単層DPh-DNTT二次元核の方位決定
3. 学会等名 第67回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村 由斉, 服部 吉晃, 北村 雅季
2. 発表標題 酸素プラズマ処理が与える有機半導体/絶縁膜界面準位への影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Hattori, Y. Kimura, M. Kitamura
2. 発表標題 Nucleation and shape of 2D islands of DPh-DNTT thin-films prepared by vacuum evaporation.
3. 学会等名 Compound Semiconducotr Week (csw2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Watanabe, Y. Kimura, Y. Hattori, M. Kitamura
2. 発表標題 Thin-film transistors based on copper phthalocyanine deposited on a gate dielectric rubbed with poly(tetrafluoroethylene)
3. 学会等名 Compound Semiconducotr Week (csw2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kimura, Y. Hattori, M. Kitamura
2. 発表標題 Voltage and frequency dependence of capacitance characteristics in organic MOS capacitors
3. 学会等名 Compound Semiconducotr Week (csw2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 服部 吉晃, 木村 由斉, 北村 雅季
2. 発表標題 単層 DPh-DNTT の2次元アイランドにおける異方性
3. 学会等名 第80回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 由斉, 服部 吉晃, 北村 雅季
2. 発表標題 MOSキャパシタ構造を利用した有機半導体中のキャリア移動度評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 勇人, 池松 直樹, 服部 吉晃, 北村 雅季
2. 発表標題 金表面に形成したベンゼンジチオール単分子膜の耐熱性評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Hattori, Y. Kimura, M. Kitamura
2. 発表標題 Statistical study of shape for submonolayer 2D islands of DPh-DNTT prepared by vacuum deposition
3. 学会等名 38th Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濱野 凌, 藤田 宏樹, 木村 由斉, 服部 吉晃, 北村 雅季
2. 発表標題 フルオロベンゼンチオールを電極表面に修飾した有機薄膜トランジスタ
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会 第16回研究集会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 眞田 武, 北村 雅季, 服部 吉晃
2. 発表標題 UV/ozone処理を用いた熱酸化膜上単分子膜の被覆率操作
3. 学会等名 応用物理学会関西支部 2019年度第1回講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鳥羽 哲平, 服部 吉晃, 北村 雅季
2. 発表標題 有機薄膜トランジスタにおける酸素プラズマを用いたパターンニング
3. 学会等名 応用物理学会関西支部 2019年度第1回講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Fujita, Y. Kimura, Y. Hattori, M. Kitamura
2. 発表標題 Bottom-contact pentacene thin-film transistor with threshold voltages controlled by oxygen plasma treatment
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Matsuda, Y. Kimura, Y. Hattori, M. Kitamura
2. 発表標題 Surface properties of oriented polytetrafluoroethylene films with a micrometer pitch
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE 10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Takahashi, I. Naoki, Y. Hattori, M. Kitamura
2. 発表標題 High thermal stability of the benzenedithiol monolayer formed on a gold surface
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE 10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Ikematsu, H. Takahashi, Y. Hattori, M. Kitamura
2. 発表標題 The formation of a mixed monolayer on a gold surface toward surface property control
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE 10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------